澳洲 ANSTO 中子設施簡介 - 中子粉末繞射儀

王進威、鍾世俊 (中子小組)

前言

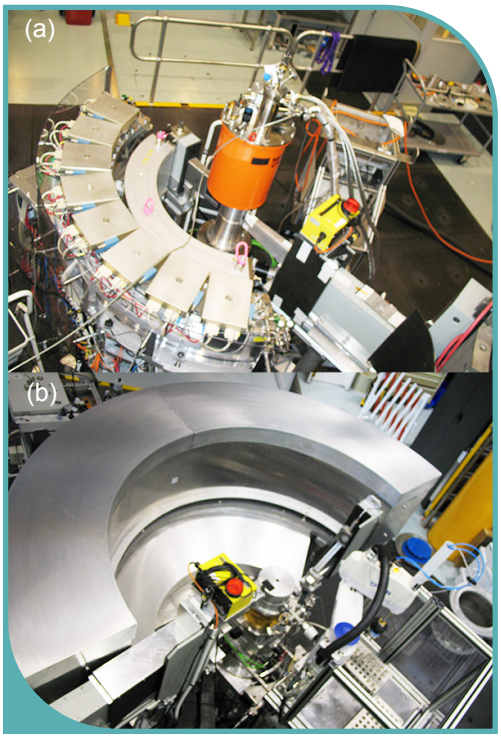
本中心執行「台澳中子設施運轉維護」計畫，目前冷中子三軸散射儀 (Spin-polarized Inelastic K-space Analyzer, SIKA) 運轉逐漸進入穩定階段，除了在台負責行政及計畫管理的同仁外，尚有 5 位專職研究及技術人員駐澳，以執行 SIKA 的運轉及維護工作、用戶培育與服務，其中 2 位儀器科學家與 1 位軟體工程師負責 SIKA 的運轉及維護，另外 2 位儀器科學家分別參與澳洲核子科學和技術組織 (Australian Nuclear Science and Technology Organisation, ANSTO) 二部小角度中子散射儀 (Quokka 和 Bilby) 與二部中子粉末繞射儀 (Echidna 和 Wombat) 的操作，皆已經獲得 ANSTO 授權獨立操作這些設施，更方便協助台灣用戶進行相關研究。同時也已取得 20 噸級吊車操作的執照，可自行架設改變樣品環境的周邊設備，在 ANSTO 員工休假時，仍可進行實驗設備改裝。若國內研究人員有上述研究需求時，可逕洽本文作者。

舉凡材料的物理、機械、光學及電學性質等無一不深受微觀下的原子結構或是介觀尺度的樣品形貌所影響，對於結晶性物質，繞射是研究其原子在空間中的分布或排列方式最重要的實驗技術之一。在物質科學相關的研究中，不論樣品形貌是塊材、粉末或是薄膜，一旦成功製備出樣品，第一件事往往是將樣品擺上實驗室 X 光粉末繞射機台進行初步鑑定，X 光粉末繞射可說是物質科學研究的麵包與牛奶 (Bread and milk)。

中子繞射和 X 光繞射的理論基本上是相同的，兩者依循著相同的數學形式，不同的地方在於中子和 X 光兩者與物質間交互作用具有本質上的差異，且當 X 光及中子經不同元素散射時，相對的散射能力亦非常不同，使得中子繞射和 X 光繞射兩種實驗技術具有各自的優勢且彼此互補。X 光是電磁波，與物質反應時主要是與物質中的電子交互作用，因此原子對 X 光的散射振幅與包含的電子數目 (原子序) 成正比。中子則直接被原子核散射，由原子核內部的組態決定該原子對中子的散射能力，與原子序無直接關聯。因此，不須要將中子繞射和 X 光繞射進行優劣之分，而是針對不同情況、不同的科學問題，在兩種實驗技術之中選擇最適合的方式。例如，要在高原子序環境中辨識低原子序原子、區分週期表上相鄰的元素或是區分不同的同位素時，X 光相對屈居劣勢。但是在解析度方面，同步輻射 X 光可以遠勝於一般的中子粉末繞射儀，善用兩種實驗技術的優點來解析科學研究，才能得到最大的幫助。

X 光被原子散射的振幅 (即「原子散射因子」或是「形狀因子」) 會隨著散射向量 Q 增加而降低，使得 X 光繞射圖中高角度的繞射峰相對顯得微弱，甚至比背景的非同調散射還低，即使增加量測時間也很難在高角度區域得到品質好的繞射峰。反之，中子的散射振幅 (稱為中子散射尺度 (scattering length)) 則與散射角度無關，中子繞射強度不隨散射角增加而遞減，高散射角度的繞射峰仍然可以提供有用的訊息。散射角度高於 90° 的繞射峰有助於修正樣品位置偏離中心所造成的偏移，可以獲得更準確的晶格常數。在結構因子的公式中，熱擾動因子和原子佔有率具有高度相關性，但兩者對 Q 有不同的相依性。當結構精算的模型涉及原子空缺或是摻雜比例時，就需要高 Q 區的繞射峰，才足以區分擾動因子和佔有率造成的影響。最後，結構模型涉及非等向性熱擾動因子 (anisotropic thermal factor) 時，也需要高 Q 區的繞射峰。因為比起等向性熱擾動因子 (isotropic thermal factor)，每一個原子最多會增加六個擬合參數，因此需要更多的繞射峰才能得到可靠的結果，這點是中子粉末繞射的優勢。

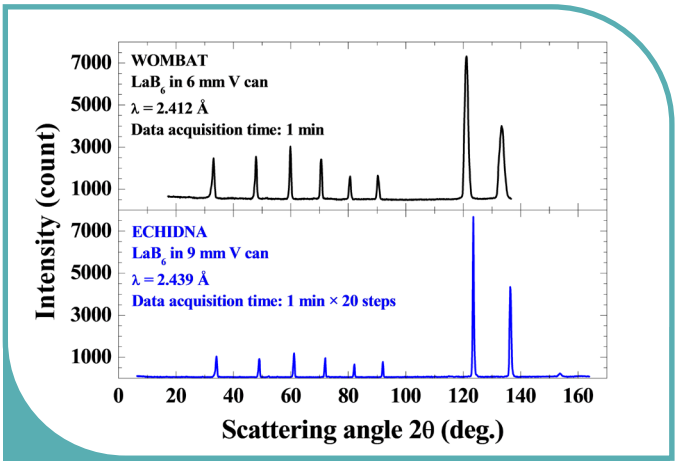
在決定磁結構方面，中子粉末繞射仍然具有不可動搖的優勢。由於 X 光與磁矩交互作用的散射截面很小，在廣大的倒晶格空間中尋找微弱的磁訊號幾乎是不可能的任務，雖然隨著同步輻射技術的精進，偏極化 X 光共振散射已經被應用於量測大磁矩的單晶樣品中的磁訊號，但是直至今日在解析未知磁結構上，仍無法取代中子繞射。中子可以直接感受到原子磁矩周圍的磁場，所以磁繞射的散射截面與和晶體繞射相當，使用粉末樣品也可以得到足夠強的磁繞射峰。在一張中子粉末繞射譜圖中往往包含數個磁繞射峰，通常已經足夠用來定出磁結構。另外，中子繞射也可以應用於短程磁有序的系統上，像是自旋玻璃態和自旋液體等，在這些系統中磁矩只與短距離內的磁矩相關聯，在中子繞射譜圖中常有寬度大於儀器解析度的小丘或是調制的背景形式出現，這些特徵包含著磁矩間的相關長度和磁矩間交互作用等訊息。



WOMBAT

ECHIDNA

圖一 (a)WOMBAT 與 (b)ECHIDNA 之俯視圖與 LOGO。兩儀器皆配備有大範圍中子偵檢器，可以縮短取數據的時間。



圖二 WOMBAT(上圖) 與 ECHIDNA(下圖) 數據品質之比較。兩者皆只有用偵檢器前的準直器，ECHIDNA 實驗使用之 LaB_6 量品量約為 WOMBAT 實驗用的兩倍。

目前台灣擁有的台灣光源 (Taiwan Light Source, TLS) 及台灣光子源 (Taiwan Photon Source, TPS) 兩座同步加速器光源可提供高品質的 X 光粉末繞射予學術研究及產業界使用，中子散射實驗部分則須前往國外的中子源，例如美國、歐洲及澳大利亞，或是亞洲鄰近的國家如日本、韓國和中國等。本中心的中子小組除了負責台灣冷中子三軸散射儀 SIKA 的運維外，也負責協助中子粉末繞射和小角度散射等實驗，相較於前往其他的中子散射研究機構進行研究，台灣的用戶可以獲得更多的支援及協助。ANSTO 目前有兩條中子粉末繞射儀，分別為高強度的袋熊 WOMBAT 及高解析度的針鼴 ECHIDNA(如圖一)，圖二為兩部儀器使用接近的波長量得的 LaB_6 標準繞射譜。兩部繞射儀皆位在熱中子導管 TG-1 上，WOMBAT 在上游、ECHIDNA 在下游，各有不同的特點，可以滿足大部分用戶的需求。以下將就兩部儀器及現有之樣品環境設備概要介紹：

WOMBAT High Intensity Powder Diffractometer

反應爐的中子利用單色晶體依據布拉格定律 $\lambda = 2d\sin\theta$ 來選取入射中子的波長。WOMBAT 可選擇鍺晶體單色器 (Ge monochromator) 及鍛燒石墨單色器 (PG monochromator) 兩種，兩者分別用於選取 1~3 Å 及 4 Å 以上的入射中子波長。Wombat 的單光器起飛角 (take-off angle) 亦即對單色晶體的散射角度，其範圍為 40° - 120°，理論上可以選取相當大的波長範圍，考量中子通量大小及配合中子濾波片的使用，一般實驗通常只會採用特定幾個波長 (詳表一)。WOMBAT 定位為高強度的儀器，使用準直器會損失 ~70 % 的中子通量，且對於解析度的提升效果有限，因此大部分情況下都不使用，以最大化樣品位置的中子通量。

除了高中子通量外，WOMBAT 快速取數據的另一個因素是配備有 120° 二維位置靈敏檢測器 (position sensitive detector)，可以同時收集散射角度 120° 範圍的訊號，省下掃描所需的時間。在量取的繞射解析度受限於位置靈敏檢測器內部電極之間距約為 0.125° 在正常的操作模式下會使用徑向準直器 (radial collimator)，為減少徑向準直器留在二維檢測器上的影子，量測中徑向準直器會不斷以 1 分鐘為週期來回擺動。因此，1 分鐘是 Wombat 收數據的時間單位。一般而言，在 WOMBAT 上數分鐘即可取得統計上足夠好的數據。

表一 WOMBAT 常用波長（鍺晶體單光器）

mtth(°)	Reflection plane	Wavelength (Å)	Q 範圍 * ($Å^{-1}$)
60	60	1.706	0.90~6.78
	115	1.088	1.41~10.62
90	113	2.412	0.63~4.80
	224	1.633	0.94~7.08
	115	1.540	0.99~7.51
120	113	2.955	0.52~3.91
	224	2.000	0.77~5.78
	115	1.886	0.81~6.13
WOMBAT 常用波長 (鍛燒石墨單光器 PG(002))			
90	002	4.745	0.32~2.44
120	002	5.811	0.26~1.99

*Q 範圍是以散射角度 2θ 範圍 14°~134° 計算所得。

ECHIDNA High Resolution Powder Diffractometer

與 WOMBAT 相同，ECHIDNA 的單光器起飛角度也有相當大的可變範圍，考量可用的中子通量和高解析度，因此將 ECHIDNA 的單光器起飛角度固定在 140°，以旋轉鍺晶體單光器的角度至不同的晶面以切換不同的波長 (詳表二)。Echidna 上進行的大部分的實驗是以中低解析度模式進行，若遇到特殊的需求可以在單光器前後使用準直器，進一步提升低角度及高角度區域的解析度。

表二 ECHIDNA 常用波長（ 鍺晶體單光器）

mtth(°)	Reflection plane	Wavelength (Å)	Q 範圍 * ($Å^{-1}$)
140	331	2.439	0.27~5.11
	335	1.622	0.41~7.69
	337	1.299	0.51~9.60

*Q 範圍是以散射角度 2θ 範圍 6°~166° 計算所得。

ECHIDNA 的檢測器系統與 WOMBAT 不同，是由 128 組一維位置靈敏檢測器 (Position-sensitive detector) 組成，每一檢測器前都配有一準直器，這是決定 ECHIDNA 高解析度的主要因素。每一組檢測器間隔 1.25°，所以必須進行步進量測，步幅大小取決於採用之解析度 (0.05° 或 0.125°)，步數一般是選取 20 或 50 步。若不考慮中子通量和準直器發散角的差異，在 ECHIDNA 上完整收集一繞射譜圖的時間會是 WOMBAT 的 20 到 50 倍，約需 1 - 6 小時。

澳洲中子散射中心現有之樣品環境設備

除了繞射儀本身之外，樣品環境也是實驗的重要因素。澳洲中子散射中心 (ACNS) 具備有許多的樣品環境設備，以下將適用於 Wombat 及 Echidna 的設備摘要簡介，詳細資料可以在 ACNS 樣品環境設備網頁上獲得：

◆ 溫度：

- CF-7/CF-8：泛用式閉路循環致冷器，提供 3 K - 450 K 的溫度範圍，配合高溫樣品桿，實驗溫度可達到 750 K。配合式當樣品桿可進行電場實驗、氣體實驗、對樣品照光以及量測吸收光譜。
- CF-10：閉路循環致冷器 1.5 K - 300 K，可配合低溫插件 DL-1 將樣品冷卻至 50 mK。
- CF-11/CF-12：1.5 K - 800 K (有高溫及低溫樣品桿)
- OC-1：1.5 K - 300 K，可配合低溫插件 OS-1 降至 500 mK。
- 配合低溫插件最低溫度可達 50 mK。受限於 X 光對樣品的加溫效應，X 光實驗溫度一般而言無法達到如此低溫。
- F-1：高溫爐最高溫可達 1600℃。進行氣體輸送實驗時溫度上限為 900℃。
- F-5 : 鹵素燈泡式真空爐適用最高可達 500℃，可配合氣體實驗。

◆ 磁場：

AVM-1：超導磁鐵可產生高達 11 Tesla 的磁場強度，溫度範圍 1.5 K - 300 K。可配合低溫插件 DL-1 使用，最低溫度可達 50 mK。

◆ 電場：

可研究外加電場對於樣品晶體結構之影響，適合研究介電或壓電材料等。樣品須為平板狀，透過樣品兩側電極板施加電壓，現有電源供應器可輸出最高 10 kV 的電壓。

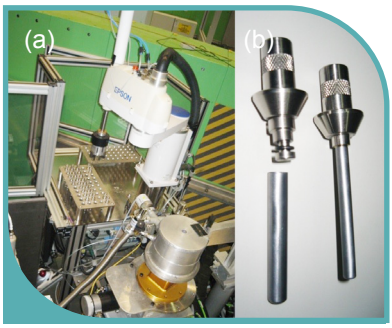
◆ 壓力：

P-3：Paris-Edinburgh high pressure cell(如圖三)，可在 Wombat 上進行室溫高壓實驗，最高壓力可達 10 GPa。因為樣品量少，所以需要較長時間收數據，一般而言，1~2 小時左右可得到足夠好的統計。

圖三 (a)Paris-Edinburgh high pressure cell 架設於 WOMBAT 上以及 (b) 樣品容器是由 gasket 及兩個 cup 組合而成。

◆ 其它設備：

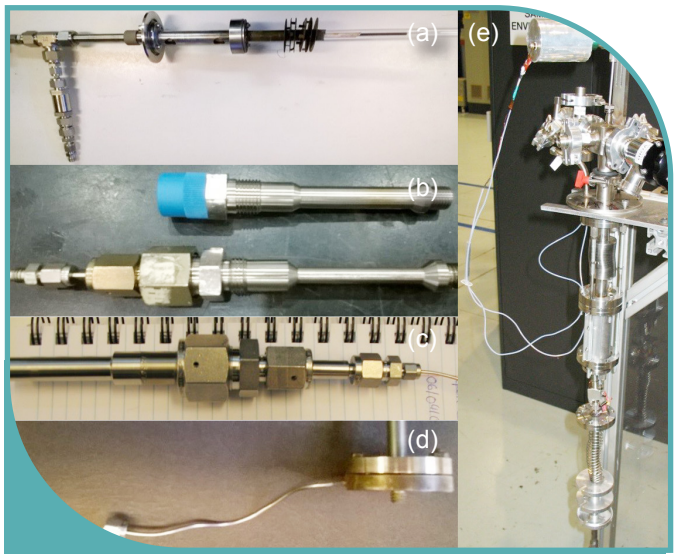
- SC-4, “Robbie”：配備於 ECHIDNA 的機械手臂 (如圖四)，適用於室溫下進行數個樣品的量測。設定每一個樣品位置及個別量測條件後，自動完成全部樣品的量測。配備有真空腔體，以減少空氣散射。
- SC-5, “Rosie”：六軸機械手臂可於室溫下進行織構分析 (texture analysis)，可用在 Wombat 上的實驗。
- EC-2：Euler Cradle(如圖五)，可於 WOMBAT 上使用。可用作織構或是進行單晶繞射實驗。



圖四 (a)ECHIDNA 之自動量測架設，最多一次可定義 100 個樣品位置，機械手臂將樣品至於真空腔體後會自動抽真空，然後開始量測。(b) 專為機械手臂設計的釩樣品容器，有 3/8 吋和 1/4 吋兩種尺寸。

圖五 Euler Cradle 可用於單晶繞射或是塊材的織構分析。

- PG-1：用於電池研究的設備，可在控制電池在不同條件下進行充放電。常用於電池操作過程之臨場實驗，觀察電池內部化學成分的變化。
- GD-1 及 VD-1：適用於氣體吸附脫附實驗，可調制氣壓或是限制流量，依不同的實驗設計，與氣體相關實驗可採取數種不同的樣品容器 (圖六)。



圖六 (a) 高溫實驗用之石英製樣品容器，可以導入氣體。實驗需要更高的的溫度壓力可使用不鏽鋼製樣品容器 (b)(c)，適用於不同高溫爐。(d) 一般的釩製樣品容器，配合使用具有起氣體管線之上蓋，可配合 (e) 具氣體輸送功能之樣品桿，可用於低溫氣體脫附實驗。

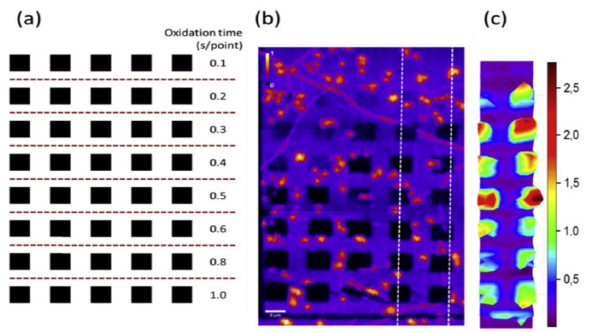
總結

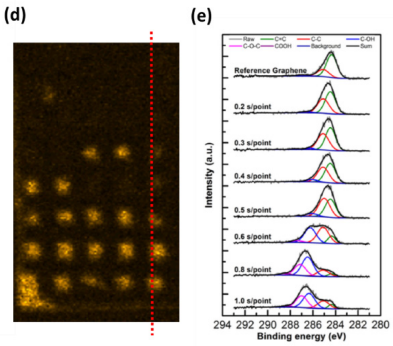
除了解析材料晶體結構與磁結構等傳統認知的標準繞射實驗，ECHIDNA 和 WOMBAT 還執行過許多較特殊的研究題目，像是鑑定古代文物的成分、岩石樣品、能源議題相關的電池研究、儲氫材料脫吸附實驗、模擬深底低溫高壓環境下甲烷水合物是如何形成及不同晶體結構相之間的轉換、研究在外加電場驅動下鐵電材料結構的變化、研究太陽系其他的行星以及他們的衛星、記憶合金在磁場下的樣品形變及其內部磁疇的關係等，發揮想像力，我們還可以找到更多設計出更多新的實驗，讓中子散射對拓廣人類知識的邊界貢獻更多。我國政府以及本中心已於中子散射領域投注大量資源以及人力，期待台灣的研究人員能更善加利用在 ANSTO 的諸多資源對台灣的科學研究做出更大的貢獻。

研究成果

運用同步輻射 X 光掃描光電子顯微術量測經由雙光子氧化形成之微米氧化石墨烯的化學成份

掃描脈衝雷射顯影技術是一項相當具有發展潛力的奈米製造技術，在大氣下，聚焦飛秒雷射以雙光子激發形式游離空氣中的水氣和氧氣，產生活化自由基並局部氧化所照射的石墨烯而形成氧化石墨烯。由中央大學物理系溫偉源教授、芬蘭于韋斯屈萊 (Jyvaskyla) 大學 Prof. Mika Pettersson 和本中心科學研究組陳家浩博士聯合的研究團隊，利用四波混頻顯影術、顯微拉曼光譜、與同步輻射掃描光電子顯微術 (SPEM)，研究氧化石墨烯的結構與化學組成，並探討其中的物理機制與成因，此研究證明雙光子氧化石墨烯是一項可精確控制石墨烯氧化物官能基成份的方法。此研究使用 TLS BL09A1 光束線。





⊙ (a) 雙光子氧化石墨烯形成局部氧化石墨烯實驗的曝光控制時間 (從 0.1 秒到 1.0 秒)。
(b) 四波混頻顯影圖 (four wave mixing imaging) 可清楚看出被氧化的區域與未氧化區有很高的對比。
(c)(b) 圖中兩排白色虛線標示的顯微拉曼光譜顯影圖。圖中所示為 IG/ID (缺陷密度的倒數)，可清楚看見隨著曝光時間增長缺陷密度亦逐步增加。
(d) 掃描光電子顯微圖可清楚的看見隨著曝光時間增長 C-O 鍵結亦逐步上升，顯示氧化程度隨曝光時間增加而增高。
(e) 其中一排的 C1s 光電子能譜可清楚看出隨著曝光時間增長環氧化官能基 (epoxide) 逐步增高。

參考文獻：

A. Johansson, H.-C. Tsai, J. Aumanen, J. Koivistoinen, P. Myllyperkio, Y.-Z. Hung, M.-C. Chuang, C.-H. Chen, W. Y. Woon*, and M. Pettersson*, “Chemical Composition of Two-photon Oxidized Graphene”, Carbon **115**, 77 (2017).